



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09171717 A**(43) Date of publication of application: **30 . 06 . 97**

(51) Int. Cl.

H01B 5/14
C23C 14/08
G02F 1/1333
G09F 9/30
H01J 11/00

(21) Application number: **07333227**(22) Date of filing: **21 . 12 . 95**(71) Applicant: **TOPPAN PRINTING CO LTD**

(72) Inventor: **FUKUYOSHI KENZO**
KIMURA YUKIHIRO
KOGA OSAMU
IMAYOSHI KOJI

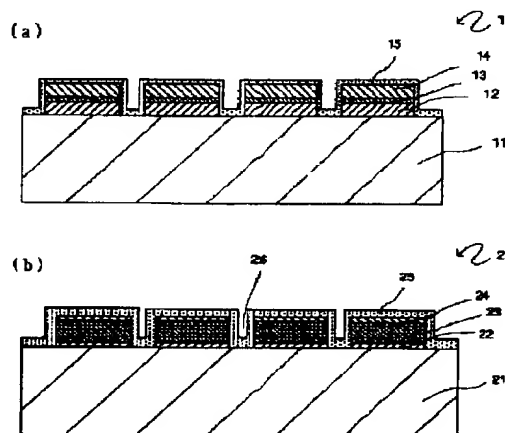
(54) **ELECTRODE SUBSTRATE**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve moisture resistance while keeping high transmissivity and improve moisture resistance while keeping high reflectance index by arranging an insulating film of which the refractive index is larger than a specified value on a three-layer electrode.

SOLUTION: For an electrode base board 1, a three-layer electrode is made of glass board 11, a transparent oxide film 12 as a stripe-pattern-shaped transparent electrode, a silver film 13, and a transparent oxide film 14. An insulating film 15 being cerium oxides is made to cover the pattern of this three-layer electrode, and this is made an electrode based board 1. Moisture resistance can be improved while keeping high transmissivity and moisture resistance can be improved while keeping high reflectance, by arranging it on the three-layer electrode, enlarging the refractive index of the insulating film 15 more than 2.1.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-171717

(43) 公開日 平成9年(1997)6月30日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 B 5/14			H 0 1 B 5/14	A
C 2 3 C 14/08			C 2 3 C 14/08	N
G 0 2 F 1/1333	5 0 5		G 0 2 F 1/1333	5 0 5
G 0 9 F 9/30	3 1 5		G 0 9 F 9/30	3 1 5
H 0 1 J 11/00			H 0 1 J 11/00	Z
審査請求 有 請求項の数7 O L (全 7 頁)				

(21) 出願番号 特願平7-333227

(22) 出願日 平成7年(1995)12月21日

(71) 出願人 000003193

凸版印刷株式会社

東京都台東区台東1丁目5番1号

(72) 発明者 福吉 健康

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印

刷株式会社内

(72) 発明者 木村 幸弘

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印

刷株式会社内

(72) 発明者 古賀 修

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印

刷株式会社内

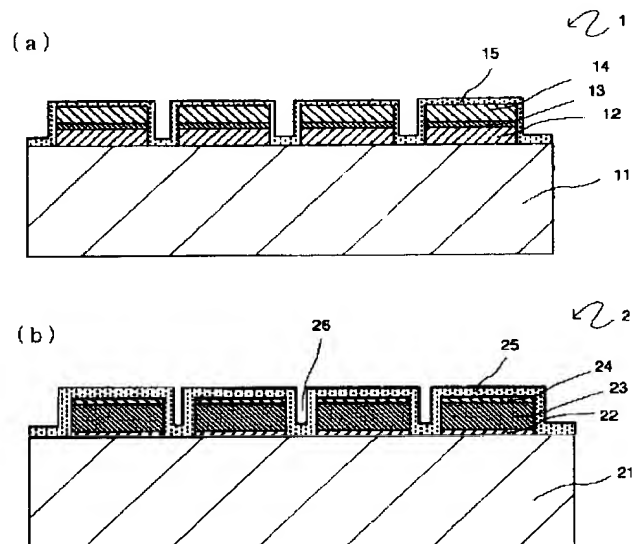
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電極基板

(57) 【要約】

【課題】 薄膜で導電性と可視光線透過率が高く、しかも経時劣化がなく保存安定性に優れた透明導電膜を提供する。

【解決手段】 基板上に銀系薄膜を透明酸化物薄膜で挟持する構成の導電膜を備える電極基板において、上記導電膜上に屈折率が2.1より大きい絶縁膜を配設してなる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】基板上に銀系薄膜を透明酸化物薄膜で挟持する構成の導電膜を備える電極基板において、上記導電膜上に屈折率が 2.1 より大きい絶縁膜を配設してなることを特徴とする電極基板。

【請求項 2】上記絶縁膜の基材が酸化セリウムであることを特徴とする、請求項 1 記載の電極基板。

【請求項 3】上記絶縁膜の膜厚が 1 nm～70 nm の範囲にあることを特徴とする、請求項 1 または請求項 2 記載の電極基板。

【請求項 4】上記銀系薄膜の膜厚が 4 nm～17 nm の範囲にあることを特徴とする、請求項 1、2 または 3 記載の電極基板。

【請求項 5】上記銀系薄膜の膜厚が 50 nm～200 nm の範囲にあることを特徴とする、請求項 1、2 または 3 記載の電極基板。

【請求項 6】上記透明酸化物薄膜の基材が、酸化セリウムと酸化インジウムとの混合酸化物であることを特徴とする、請求項 1、2、3、4 または 5 記載の電極基板。

【請求項 7】上記基板と導電膜との間にカラーフィルタが配設されていることを特徴とする、請求項 1、2、3、4 または 6 記載の電極基板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、液晶ディスプレイ、入出力装置あるいはプラズマディスプレイ等の表示装置向け透明電極もしくは反射電極の電極基板、あるいは太陽電池用の透明電極もしくは反射電極に係わり、特に薄膜で導電性と可視光線透過率が高く、しかも保存安定性に優れた電極基板に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ガラス、プラスチックフィルム等の基板上に、可視光線を透過する電極形状の透明導電膜が設けられた電極板は、液晶ディスプレイ等の各種表示装置の表示用電極やこの表示装置の表示画面から直接入力する入出力電極などに広く使用されている。例えば、液晶が用いられたディスプレイ装置の透明電極板は、図 2 に示すように、ガラス基板 31 と、このガラス基板 31 上の画素部位に設けられ画素毎にその透過光を赤、緑、青にそれぞれ着色するカラーフィルタ層 37 と、上記ガラス基板 31 上の画素と画素との間の部位（画素間部位）に設けられこの部位からの光透過を防止する遮光膜 38 と、上記カラーフィルタ層 37 の全面に設けられた保護層 39 と、この保護層 39 上に成膜された透明電極 40 と、この透明電極 40 上に成膜された配向膜 41 とでその主要部が構成されている。そして、上記透明電極 40 はスパッタリングにより成膜され、所定のパターンにエッチングされた透明導電被膜により構成されている。

【0003】この透明導電被膜としては、その高い導電性に着目して、酸化インジウム中に酸化錫を添加した I

TO 薄膜が広く利用されており、その比抵抗はおおよそ $2.4 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ で、透明電極として通常適用される 240 nm の膜厚の場合、その面積抵抗率はおよそ $10 \Omega / \square$ である。また、この他にも、酸化錫薄膜、この酸化錫に酸化アンチモンを添加して構成される薄膜（ネサ膜）、酸化亜鉛に酸化アルミニウムを添加して構成される薄膜などが知られているが、これらはいずれも上記 ITO 薄膜よりその導電性が劣り、また、酸やアルカリに対する耐薬品性あるいは耐水性などが不十分なため一般には普及していない。

【0004】一方、1982 年日本で開催された第 7 回 ICVM において、熱線反射膜として銀薄膜の表裏面に ITO 薄膜または酸化インジウム薄膜（IO 薄膜）を積層させて構成される 3 層構造の透明導電膜が提案されている。この 3 層構造の透明導電膜はおおよそ $5 \Omega / \square$ 程度の低い面積抵抗率を有しており、その高い導電性を生かして上記透明電極への応用が期待された。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】ところで、上記ディスプレイ装置や入出力装置においては、近年、画素密度を増大させて緻密な画面を表示することが求められ、これに伴って上記透明電極パターンの緻密化が要求されており、例えば $100 \mu\text{m}$ 程度のピッチで上記透明電極の端子部を構成することが要求されている。また、液晶ディスプレイ装置において基板に液晶駆動用 IC が直接接続される方式（COG）においては、配線の引き回しが幅 $20 \sim 50 \mu\text{m}$ という細線となる部分があり、従来にない高度のエッチング加工適性と高い導電性（低い抵抗率）が要求されている。

【0006】また、その一方で表示画面の大型化も求められており、このような大画面化について上述したような緻密パターンの透明電極を形成し、しかも液晶に十分な駆動電圧を印加できるようにするためには、上記透明電極として $5 \Omega / \square$ 以下という高い導電性を備えた透明導電膜を適用する必要があった。また、これに加えて、STN 液晶等を利用した単純マトリクス駆動方式の液晶表示装置において 16 階調以上の多階調表示を行う場合には $3 \Omega / \square$ 以下というさらに低い面積抵抗率が要求されている。

【0007】しかしながら、第 7 回 ICVM において提案された上記 3 層構造の透明導電膜においても、高々 $5 \Omega / \square$ 程度の面積抵抗率が得られるに過ぎず、十分な導電性が確保できないという問題点があった。なお、銀薄膜の厚さを $16 \sim 18 \text{ nm}$ 程度に厚くすることによりその面積抵抗率を約 $3 \Omega / \square$ に低下させることは可能であるが、可視光線透過率（特に波長 610 nm 程度の長波長側の可視光線透過率）が 75% 程度まで低下し、透明導電膜としての機能が損なわれてしまう。

【0008】さらに、上記 3 層構造の透明導電膜においては、銀の薄膜が積層界面などから進入した空気中の水

分と化合しやすく、その表面に反応物を生成してシミ状の欠陥を生じ、例えば液晶表示装置の透明電極に適用した場合にはその表面に表示欠陥などを生じやすいという問題点があった。本発明はこのような問題点に着目してなされたものであって、その課題とするところは、薄膜で導電性と可視光線透過率が高く、しかも経時劣化がなく保存安定性に優れた透明導電膜を提供することにある。

【0009】一方、太陽電池用透明電極においては、その製造プロセスの関係で水素プラズマ耐性を必要とする。このため、水素プラズマ耐性の高い酸化亜鉛を基材とする透明電極を用いることが一般的である。しかし、酸化亜鉛系の透明電極は、フッ素ドーパしたものや、アルミナ添加したものでも抵抗値が高く、太陽電池用透明電極として400nm～800nmとかなり厚い膜厚にて形成する必要があった。

【0010】本発明者らは、これらの問題をほぼ解消しうる電極基板として、例えば、0.1～3at%銅を含有する銀系薄膜を透明酸化物薄膜で挟持する構成の導電膜を形成した電極基板を提案している。しかし、この構成は、ほぼ実用レベルにあるが耐湿性がやや不十分であった。銅を1at%含有する銀系薄膜を透明酸化物薄膜で挟持する構成の導電膜（以下、3層電極と略す）付き電極基板を、60℃、95%湿度の高温高湿環境下にて保管すると、およそ200時間前後でパターンに微小のシミが発生してしまう問題があった。

【0011】

【課題を解決するための手段】上述のような技術的課題に鑑みて本発明者らが鋭意検討を重ねたところ、高屈折率かつ耐薬品性に優れた絶縁膜を、保護膜として3層電極上に形成した構成が良い結果を得ることを発見した。屈折率については、保護膜に限らず、銀系薄膜を挟持する透明酸化物薄膜においても同様に高いことが好ましい。この傾向は、空気よりも屈折率の高い液晶材料（通常の液晶の屈折率は1.5～1.6程度）やカラーフィルタ（カラーフィルタの材料の屈折率は1.5を若干超える程度）と接する形態の3層電極の場合に顕著である。

【0012】例えば、ガラス等の基板上に形成された3層電極の片側が空気である場合のシミュレーション結果を図4のB線で示すが、透過率Tはピークで96%以上、反射率Rは1%に近いところまで下がる。ここでは基板側の透明酸化物薄膜の膜厚を40nm、Ag膜厚を14nm、空気と接する側の透明酸化物薄膜の膜厚を44nmとした。透明酸化物薄膜の屈折率を1TOとほぼ同じ2.0として計算した。しかし、3層電極上にポリイミドの配向膜を40nm積層し、これに接する液晶の屈折率を1.5として計算し直すと、図4のAに示すように透過率Tと反射率Rはかなり悪くなる。透過率のピークは90%を下回り、反射率Rは、光の波長550nm

m付近でおよそ10%まで上昇してしまう。

【0013】本発明者らは、このことから、3層電極に液晶の配向膜としてのポリイミド膜と液晶が接する形での計算を、透明酸化物薄膜の屈折率を変えて（屈折率を変えると同時に銀系薄膜を挟持する透明酸化物薄膜の膜厚も調整し、ほぼ最適化した）行った。結果を図3に示す。透明酸化物薄膜の屈折率が高い方が、特に2.1を超えると透過率が向上し、また、反射率も低下することがわかる。

10 【0014】このように、本発明者らは、3層電極において、銀系薄膜の膜厚に対応して透明酸化物薄膜の膜厚を調整することによって、その透過率の最適化が可能であることを見出している。本発明者らはさらに、この透明酸化物薄膜は、一部を高屈折率の絶縁膜によって置き換えることが可能であることを発見した。絶縁膜による置き換えで3層電極の信頼性が大きく向上することを併せて発見した。すなわち、請求項1に係わる発明は、基板上に銀系薄膜を透明酸化物薄膜で挟持する構成の導電膜を備える電極基板において、上記導電膜上に屈折率が2.1より大きい絶縁膜を配設してなることを特徴とする電極基板である。

20 【0015】酸化セリウムは、強い耐アルカリ性をもつと同時に、約2.5の極めて高い屈折率をもつ。透明酸化物薄膜の膜厚の一部を代替する形で、酸化セリウムを基材とする絶縁膜を用いることができる。すなわち請求項2に係わる発明は、絶縁膜の基材が酸化セリウムであることを特徴とする、請求項1記載の電極基板である。酸化セリウムには、耐酸、耐アルカリ性に富む酸化タンタルや酸化ガリウム、酸化錫など他の金属（あるいは半金属）の酸化物を添加しても良い。

30 【0016】絶縁膜の形成は、その膜厚を1nm～70nmの範囲に設定することが適切である。1nmより薄くても良いが、成膜時の膜厚制御及び3層電極の欠陥部を埋める効果（3層電極は微小欠陥があると、これを起点として水分などによりその構成が破壊されやすい）をあわせ考慮すると、1nmが少なくとも必要である。3層電極の透明酸化物薄膜の片側の膜厚は、透過率や反射率を考慮するとおおむね20nm～70nmの範囲から選択される。絶縁膜での透明酸化物薄膜の代替を行うとして、絶縁膜の最大膜厚は70nmでよい。すなわち、請求項3に係わる発明は、絶縁膜の膜厚が1nm～70nmの範囲にあることを特徴とする請求項1または2記載の電極基板である。

40 【0017】本発明者らは、さらに深く研究を重ねた結果、透明酸化物薄膜の屈折率を高くしていった場合において、銀系薄膜の膜厚に適切な範囲があることを見出した。透明酸化物薄膜の屈折率を2.3とし、ガラス基板（ $n=1.5$ ）側の透明酸化物薄膜の膜厚を35nm、銀系薄膜の膜厚を12nm、上層の透明酸化物薄膜の膜厚を37nm、ポリイミド膜の膜厚を40nm、媒質

(液晶を想定)の屈折率を1.5とした場合のシミュレーション結果を図5に示した。銀系薄膜の膜厚の薄い方が透過率が高く、反射率は低くなり、良い傾向を示している。銀系薄膜の膜厚が17nmより厚くなると、光の波長550nmでの透過率は90%以上を維持することが難しくなり、17nmより薄く形成する必要があることがわかる。また、銀系薄膜は4nmより薄くすると、實際上、均質な膜が形成されにくく、島状の着膜となる。4nmより薄いと、こうした理由で反射率が増加するため銀系薄膜の膜厚は4nmより厚くすることが望ましい。なお、透過型LCDを前提として、高輝度の光源をバックライトとする構成では、むしろ17nmより銀系薄膜を厚く形成しても良い。すなわち、請求項4に係わる発明は、銀系薄膜の膜厚が4nm~17nmの範囲にあることを特徴とする、請求項1、2または3記載の電極基板である。

【0018】また、3層電極において、銀系薄膜の膜厚を50nmより厚く形成すると、光の反射率の高い反射電極となる。反射電極は、反射型液晶表示装置で反射板と駆動電極を兼ねた反射電極として、あるいは太陽電池で、光電変換効率を高めるため半導体素子裏面に形成する光の反射膜として用いることができる。図6は、媒質の屈折率を1.5、透明酸化物薄膜の屈折率を2.3、膜厚を40nmにて、銀系薄膜の膜厚を50nm、75nm、100nm、200nmとしてシミュレーションしたものである。銀系薄膜の膜厚が50nmを超えると80%前後の反射性電極となり、200nmで反射率が飽和し、透過率もほぼ0%となることが示されている。すなわち、請求項5に係わる発明は、銀系薄膜の膜厚が50nm~200nmの範囲にあることを特徴とする、請求項1、2または3記載の電極基板である。

【0019】なお、反射電極を形成する基板は、透明であっても良いが、白、黒その他の色に着色された基板であっても良い。材質も、ガラス、プラスチックフィルム、セラミック、金属あるいはアモルファスシリコンの半導体素子が形成された基板など、種々のものが使用できる。

【0020】ところで、[ITO/Ag/ITO]の構成に代表される従来の3層電極は、耐湿性に大きな問題がある。また、ITOは屈折率が1.8~2.0程度であるため、高性能の3層電極を提供できるものではない。本発明者らは、種々の酸化物を検討した結果、酸化セリウムと酸化インジウムの混合酸化物を3層電極の透明酸化物薄膜として用いる構成が、耐湿性及び光学特性において極めて優れていることを見出した。すなわち、請求項6に係わる発明は、透明酸化物薄膜の基材が、酸化セリウムと酸化インジウムとの混合酸化物であることを特徴とする、請求項1、2、3、4または5記載の電極基板である。

【0021】この混合酸化物による透明酸化物薄膜は、

酸化物として含有する金属元素換算(酸素元素をカウントしない)で、セリウム元素を5at%以上、好ましくは20at%以上、酸化インジウムに加えることにより、3層電極としてほぼ実用レベルの導電膜を備える電極基板を提供できる。3層電極としてパターン形成が必要な場合は、ウェットエッチングを前提とすると、セリウム元素の添加量は40at%以下がよい。40at%以上となると、ウェットエッチングでのパターン形成がやや難しくなる。40at%以上の添加量でも、ドライエッチングの場合はこの問題はない。また、パターン形成が不必要な場合は、セリウム元素を40at%を超えるレベルでの混合酸化物としても良い。透明酸化物薄膜の屈折率は、酸化セリウムの割合が高くなるにつれて高い屈折率となる。本発明者らのデータでは、セリウム20at%で $n=2.17$ 、30at%で $n=2.24$ 、40at%で $n=2.30$ 、100at%で $n=2.49$ であった。なお、これら屈折率は成膜時の酸素ガスの分圧や成膜後のアニール温度条件などにより影響を受ける。

【0022】本発明による電極基板は、表示装置用電極基板として用いる場合に、基板と透明電極である3層電極との間に、赤、緑、青などに着色されたカラーフィルタを配設することによりカラー表示を可能とする。すなわち、請求項7に係わる発明は、基板と導電膜との間にカラーフィルタが配設されていることを特徴とする、請求項1、2、3、4または6記載の電極基板である。

【0023】

【発明の実施の形態】本発明の実施の形態を、以下の実施例に述べる。

【0024】

【実施例】以下、本発明の実施例を図面を参照して詳細に説明する。

<実施例1>この実施例に係る電極基板1は、図1

(a)に示すように、厚さ0.7mmのガラス基板11と、ストライプパターン状の透明電極として厚さ40nmの透明酸化物薄膜12と、厚さ15nmの銀系薄膜13と、厚さ40nmの透明酸化物薄膜14と、該3層電極のパターンを覆うように厚さ2nmの酸化セリウムである絶縁膜15を形成して、液晶表示装置向け電極基板とした。

【0025】透明酸化物薄膜12、14はいずれも金属元素換算(酸素元素をカウントしない)でセリウムを30at%含む、酸化セリウムと酸化インジウムの混合酸化物とした。銀系薄膜は銅を0.8at%含む銀銅合金とした。いずれもスパッタリングにて成膜し、ウェットエッチングにてパターン形成したものである。酸化セリウムである絶縁膜15も同様にスパッタリングにて成膜した。当実施例の3層電極は、面積抵抗値が $2.8\Omega/\square$ であり、また、ガラスレフレンス(媒質はエア)での透過率は550nmで約97%であった。

【0026】当実施例の電極基板を、60℃、湿度95

%の環境下に200時間保管した後、肉眼、顕微鏡両方法にて外観を調べたところ、なんら変化は生じていなかった。抵抗値、透過率も変化がなかった。比較例として、絶縁膜15を積層していない電極基板を同環境下に200時間置いたものの外観を調べたところ、ストライプパターンのエッジ近傍に数 μm ~20 μm サイズのシミやディフェクトが散見された。

【0027】<実施例2>この実施例にかかる電極板2は、図1(b)に示すように、厚さ0.7mmのガラス基板21と、ストライプパターン状の反射電極として、厚さ10nmの透明酸化物薄膜22と、厚さ150nmの銀系薄膜23と、厚さ10nmの透明酸化物薄膜24と、該3層電極のパターンを覆うように、厚さ40nmの酸化セリウムである絶縁膜25とを形成して、反射型液晶表示装置向け電極基板とした。透明酸化物薄膜22、24は、いずれも金属元素換算(酸素元素をカウントしない)でセリウムを30at%含む、酸化セリウムと酸化インジウムの混合酸化物とした。銀系薄膜は銅を0.8at%含む銀銅合金とした。他、成膜方法、パターン形成方法はいずれも実施例1と同様である。当実施例の3層電極は、面積抵抗値が約0.2 Ω/\square であり、また、硫酸バリウムレファレンスでの反射率は、550nmで約93%であった。

【0028】当実施例の電極基板を、60℃、湿度95%の環境下に200時間保管した後、肉眼、顕微鏡両方法にて外観を調べたところ、なんら変化は生じていなかった。抵抗値、透過率も変化がなかった。比較例として、絶縁膜15を積層していない電極基板を同環境下に200時間置いたものの外観を調べたところ、ストライプパターンのエッジ近傍に数 μm ~20 μm サイズのシミやディフェクトが散見された。

【0029】なお、実施例2において、絶縁膜25の膜厚を40nmとしたが、3層電極のパターン間のスペース26からの反射光を活かすためには、さらに厚く50nm~60nm前後で形成しても良い。高屈折率の酸化セリウムを厚く形成することにより、パターン部以外からの反射光成分が増え、反射型液晶表示装置の更なる輝度向上を図ることができる。50nm厚の酸化セリウムをガラス面上に形成した基板は、およそ30~40%の反射率を有する。一方、酸化セリウムを形成せず、パタ

*ーン以外の部分でガラス基板が露出した基板では、5~6%の反射率である。逆に、透過型液晶表示装置の場合、スペース部からの反射成分を抑える必要があるが、酸化セリウムの膜厚を5nm以下にして形成せしめればガラス基板のみとほぼ同程度の反射率を得ることができる。

【0030】

【発明の効果】本発明によれば、屈折率が2.1より大きい絶縁膜を3層電極上に配設するため、透明電極においては高透過率を維持したまま、耐湿性を向上することができる。また、反射電極においては、高反射率を維持したまま、耐湿性を向上することができる。また、ノーマリーホワイト表示の反射型液晶表示装置向け電極基板としては、電極パターン以外の、例えばスペース部からの反射も期待できるため、更なる輝度向上が図られる。また、透明酸化物薄膜の膜厚の一部を酸化セリウムで置き換えることができるため、高価な酸化インジウムの使用量を減らすことができる。

【0031】

【図面の簡単な説明】

【図1】(a)は実施例1に、(b)は実施例2に、それぞれ係わる電極基板の断面図である。

【図2】液晶表示装置に使用される透明電極板の一例を示す断面図である。

【図3】本発明に係わる電極基板の、透明酸化物薄膜の屈折率を変えた場合の分光反射率と分光透過率を示すグラフである。

【図4】電極基板のシミュレーションにおいて、媒質の屈折率が1であるときと1.5であるときの分光特性の差を示すグラフである。

【図5】本発明に係わる電極基板の、銀系薄膜の膜厚を薄い領域で変えた場合の分光特性を示すグラフである。

【図6】本発明に係わる電極基板の、銀系薄膜の膜厚を厚い領域で変えた場合の分光特性を示すグラフである。

【符号の説明】

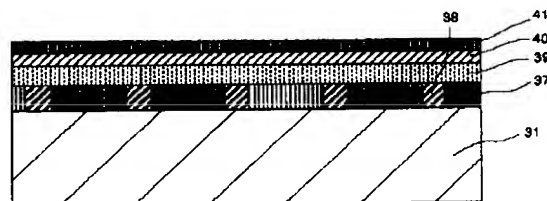
11、21： 基板

12、14、22、24： 透明酸化物薄膜

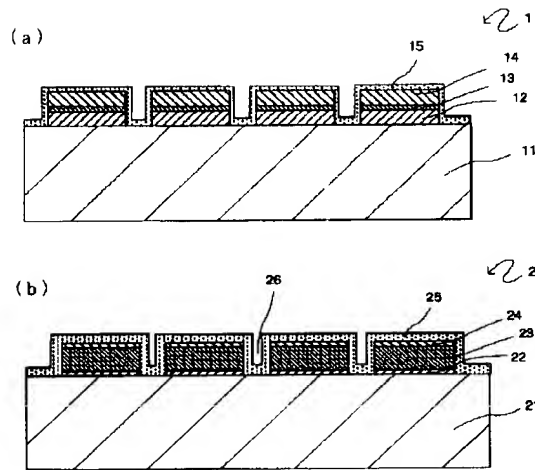
13、23： 銀系薄膜

15、25： 絶縁膜

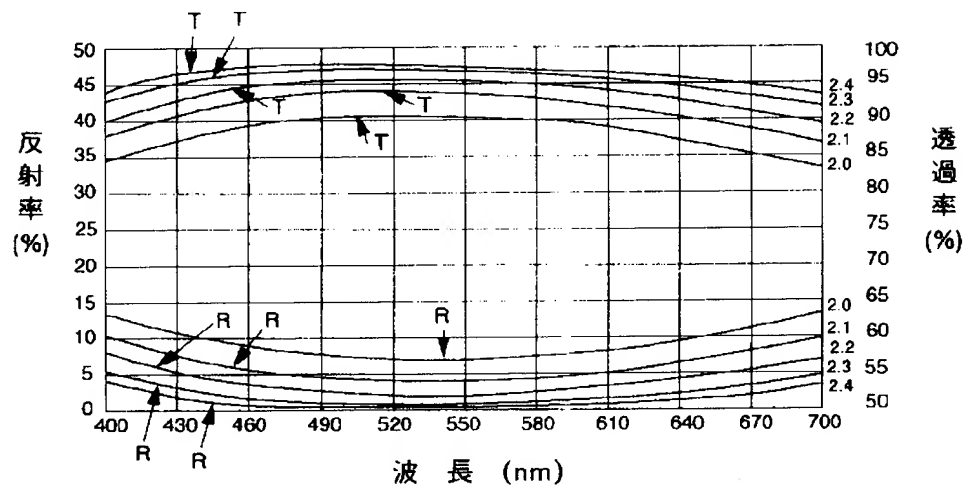
【図2】



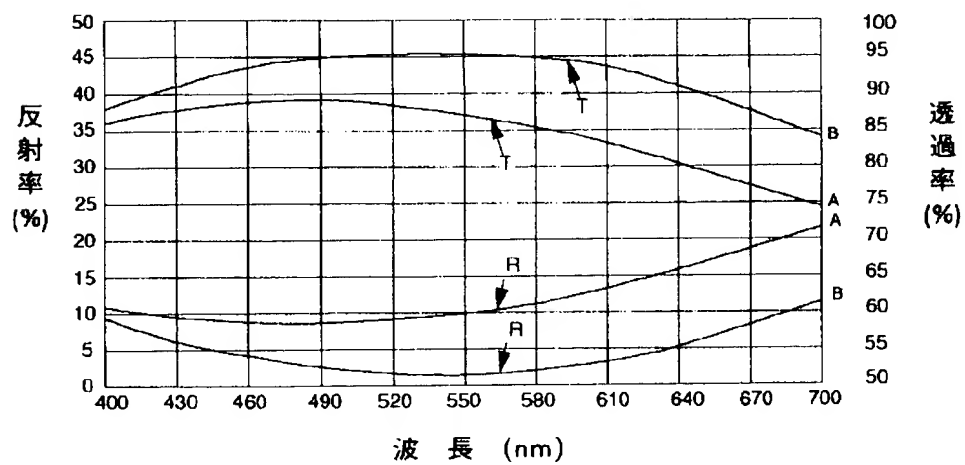
【図1】



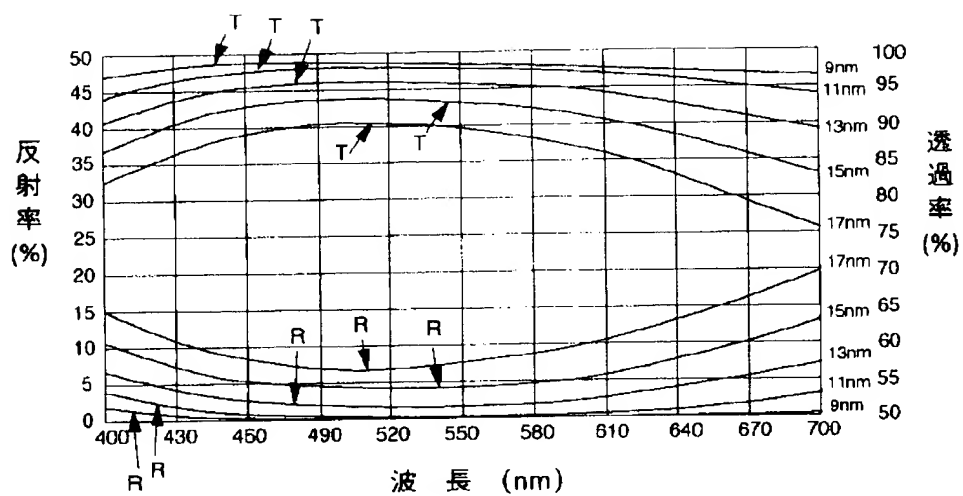
【図3】



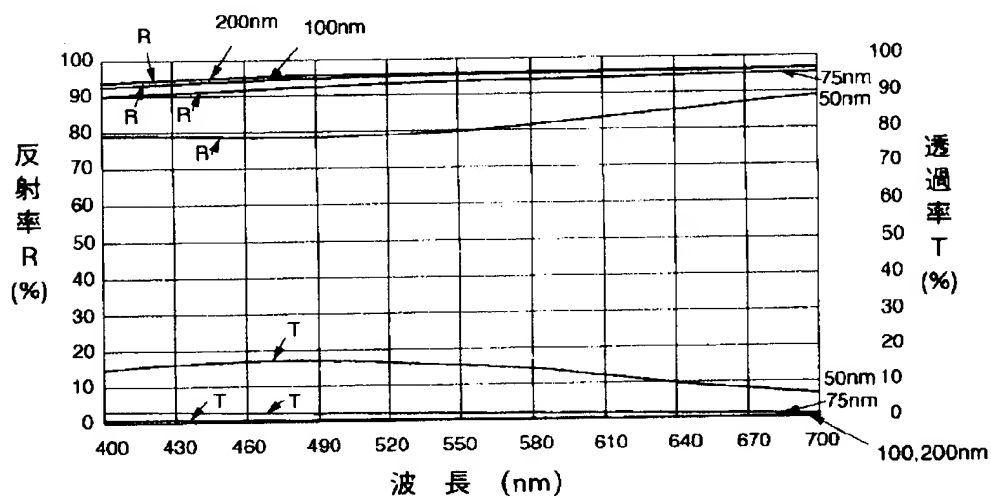
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 今吉 孝二

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印

刷株式会社内